

549,487

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
30. September 2004 (30.09.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/083288 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08J 5/24, C08G 73/06, C08L 61/28
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/002906
- (22) Internationales Anmeldedatum:
19. März 2004 (19.03.2004)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
10313200.7 19. März 2003 (19.03.2003) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): AMI AGROLINZ MELAMINE INTERNATIONAL GMBH [AT/AT]; St.-Peter-Strasse 25, A-4021 Linz (AT).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RÄTZSCH, Manfred [DE/AT]; Langbauernweg 4, A-4073 Wilhering (AT). DICKE, René [DE/AT]; Auwiesenstrasse 62, A-4030 Linz (AT). MACHHERNDL, Markus [AT/AT]; Liebermanweg 16/46, A-LINZ Leonding (AT). BURGER, Martin [DE/AT]; Franckstrasse 26, A-4020 Linz (AT). KNOBELSDORF, Carmen [DE/DE]; Wöhlsdorfer Weg 34, 07318 Saalfeld (DE). REUSSMANN, Thomas [DE/DE]; Schlossaufgang VI/4, 07407 Rudolfstadt (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRE-IMPREGNATING AGENTS FOR HIGH-RESISTANT AND ELASTIC COMPOSITE FIBRES

(54) Bezeichnung: PREPREGS FÜR FASERVERBUNDE HOHER FESTIGKEIT UND ELASTIZITÄT

(57) Abstract: The invention relates to pre-impregnating agents for high-resistant and elastic composite fibres comprising 50-85 mass% textile surface components and 15-50 mass% polyaminotriazine ether containing carbamide acid ester groups. The inventive pre-impregnating agents according to a method for fused material application or a method for liquid material application which consist in applying mixtures of aminotriazine ethers, polyaminotriazine ether having molar mass ranging from 300 to 5000 and dissociates to a textile support materials. A molar ratio dissociate/imino and amino groups in a triazine sequence is equal ranges from 0.4:1 to 0.7:1. Said pre-impregnating agents can be used for heat-protecting cloths, flameproof covers, electric insulating papers, construction parts and for vehicle equipment.

(57) Zusammenfassung: Prepregs für Faserverbunde hoher Festigkeit und Elastizität aus 50 bis 85 Masse% textilen Flächengebilden und 15 bis 50 Masse% Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinethern lassen sich nach einem Schmelzauftragsverfahren oder einem Flüssigauftragsverfahren herstellen, bei dem Gemische aus Aminotriazinethern, Polyaminotriazinethern mit Molmassen von 300 bis 5000 und Diisocyananten auf textile Trägermaterialien aufgebracht werden, wobei das Molverhältnis Diisocyanat / Summe Iminogruppen und Aminogruppen in der Triazinsequenz 0,4 : 1 bis 0,7 : 1 beträgt. Die Prepregs sind zur Herstellung von Hitzeschutzbekleidung, Brandschutzdecken, Elektroisolationspapieren, Baukonstruktionsteilen und Fahrzeugausrüstungen geeignet.

WO 2004/083288 A1

Prepregs für Faserverbunde hoher Festigkeit und Elastizität

Die Erfindung betrifft Aminoplaste enthaltende Prepregs für Faserverbunde hoher Festigkeit und Elastizität sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Der Einsatz von Aminoplasten wie Melaminharzen zur Verbesserung der Faltenbeständigkeit, Flammfestigkeit und Verrottungsresistenz von textilen Flächengebilden aus Celluloseacetat (GB 1 164 424 A1), Polyamid (JP 53 028 707 A2) oder Polyestern (GB 2 028 352 B2) ist bekannt.

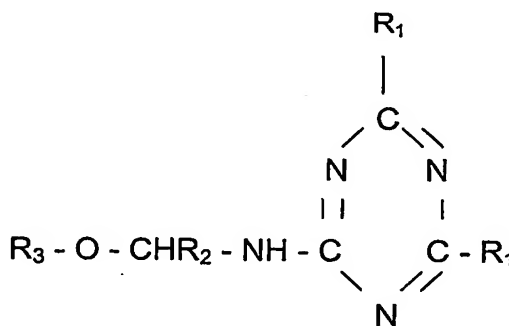
Weiterhin bekannt ist die Herstellung von Faserverbunden aus Prepregs auf Basis von Matten oder Vliesen aus Glasfasern (US 3 574 027 A), Jutefasern (JP 10 016 123 A2), Keramikfasern (JP 04 316 836 A2) Asbestfasern (DE 19 10 097 A1) oder Flachsfasern [Hagstrand, P., Polym. Compos.(2001), 22(4), 568-578], die mit Aminoplasten wie Harnstoff- oder Melaminharzen imprägniert sind.

Von Nachteil bei der Verwendung üblicher Aminoplast-Laminierharze bei der Herstellung von Faserverbunden ist die unbefriedigende Eigenschaftskombination von Festigkeit und Elastizität der Verbunde.

Ziel der Erfindung sind Aminoplaste enthaltende Prepregs für Faserverbunde, die eine verbesserte Festigkeit und Elastizität besitzen.

Die Aufgabe der Erfindung wurde durch Prepregs für Faserverbunde gelöst, die erfindungsgemäss aus 50 bis 85 Masse% textilen Flächengebilden und 15 bis 50 Masse% Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinethern auf Basis von

A) Aminotriazinethern der Struktur



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-OH, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH,$
 Phthalimido-, Succinimido-, $-NH-CO-C_5-C_{18}-Alkyl, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-OH,$
 $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2,$

$R_2 = -H, -C_1-C_7 - Alkyl;$

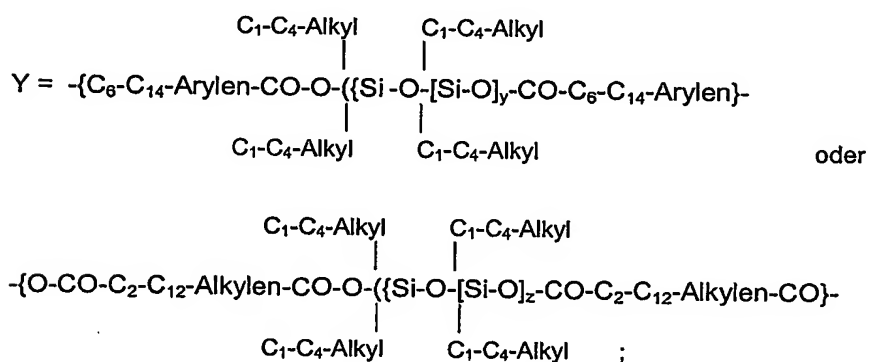
$R_3 = -C_1-C_{18} - Alkyl, -R_4-OH,$

$R_4 = -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Alkylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Arylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

wobei $n = 1$ bis $200;$

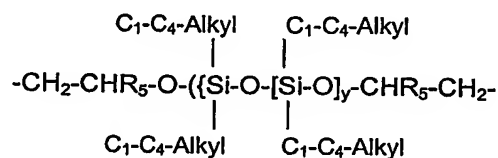
- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_d]-,$
 bei denen

$X = -\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\}-$ oder
 $-\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\}-;$



$r = 1$ bis $70;$ $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_5 = H;$ $C_1-C_4-Alkyl$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
 2-Amino-4,6-di- C_2-C_4 -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ -C₂-C₈-Alkylen-O-C₆-C₁₈-Arylen-O-C₂-C₈-Alkylen- Sequenzen;

und/oder

B) Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Aminotriazinethern A) und 90 bis 10 Masse% Polyaminotriazinethern mit Molmassen von 300 bis 5000, wobei die Polyaminotriazinether durch thermische Selbstkondensation von Aminotriazinethern A) gebildet werden,

und

C) Isocyanaten der Formel R₆ (N = C = O)₂,

wobei R₆ = C₆-C₁₄-Arylen, C₄ - C₁₈-Alkylen, und/oder C₅ - C₈ - Cycloalkylen, und/oder oligomere Polyester bzw. Polyether mit Isocyanat- Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000,

bestehen, wobei das Molverhältnis Triazinsegment / Carbamidsäureestergruppen 1 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

In den Prepregs sind die textilen Trägermaterialien bevorzugt Gewebe oder Vliese, insbesondere Gewebe oder Vliese aus Glasfasern, Kohlenstofffasern, Polyamidfasern, Polyesterfasern, Polypropylenfasern und/oder Duroplastfasern.

Beispiele für Polyamidfasern, aus denen die textilen Trägermaterialien in den Prepregs bestehen können, sind Fasern aus Polyamid-6, Polyamid-6,6, Polyamid-11 Polyamid-12 und Poly-*m*-phenylenisophthalamid.

Beispiele für Polyesterfasern, aus denen die textilen Trägermaterialien in den Prepregs bestehen können, sind Fasern aus Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat oder Poly-*p*-oxybenzoesäure.

Beispiele für Duroplastfasern, aus denen die textilen Trägermaterialien in den Prepregs bestehen können, sind Fasern aus Melaminharzen oder Phenolharzen.

In den Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinethern der Prepregs ist das Verhältnis Aldehydkomponente/Triazinkomponente bevorzugt 1 : 1 bis 3 : 1.

Beispiele für geeignete Aminotriazininkomponenten in den Aminotriazinethern, die durch den Substituent R_1 in der Strukturformel definiert sind, sind Melamin, Acetoguanamin, Benzoguanamin, Butyroguanamin, N-(4,6-Diamino-1,3,5-triazin-2-yl)phthalimid und 2,4-Diamino-6-succinimido-1,3,5-triazin.

Beispiele für geeignete C_1 - C_8 -Aldehyd-Komponenten in den Aminotriazinethern, die durch den Substituent R_2 in der Strukturformel definiert sind, sind Formaldehyd, Acetaldehyd und Trimethylolacetaldehyd.

Die Aminotriazinether als Basis für die Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinether in den Prepregs lassen sich durch Umsetzung von Aminotriazinen mit C_1 - C_8 -Aldehyden zu Aminotriazin-Vorkondensaten, Veretherung der Aminotriazin-Vorkondensate mit C_1 - C_4 -Alkoholen, und gegebenenfalls nachfolgende Umetherung mit C_5 - C_{18} -Alkoholen und/oder Diolen vom Typ $HO-R_4-OH$ herstellen. Durch R_3 wird in der Strukturformel die Veretherungskomponente definiert, die ein C_1 - C_{18} -Alkohol und/oder ein Diol vom Typ $HO-R_4-OH$ ist.

Beispiele für C_1 - C_4 -Alkohole, die als Veretherungskomponente R_3 in den Aminotriazinethern enthalten sein können, sind Methanol, Isopropanol und Butanol.

Beispiele für C_5 - C_{18} -Alkohole, die als Veretherungskomponente R_3 in den Aminotriazinethern enthalten sein können, sind Ethylhexylalkohol, Dodecylalkohol und Stearylalkohol.

Beispiele für Diole vom Typ $HO-R_4-OH$, $R_4 = C_2$ - C_{18} -Alkylen, die als Veretherungskomponente R_3 in den Aminotriazinethern enthalten sein können, sind Ethylenglycol, Butandiol, Octandiol, Dodecandiol und Octadecandiol.

Beispiele für Diole vom Typ $HO-R_4-OH$, $R_4 = -[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-$ und $n = 1-200$, die als Veretherungskomponente R_3 in den Aminotriazinethern enthalten sein können, sind Polyethylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ $HO-R_4-OH$, $R_4 = -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-$ und $n = 1-200$, die als Veretherungskomponente R_3 in den Aminotriazinethern enthalten sein können, sind Polypropylenglycole mit Molmassen von 500 bis 5000.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, R₄ = -[O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂]_n- und n = 1-200, die als Veretherungskomponente R₃ in den Aminotriazinethern enthalten sein können, sind Polytetrahydrofurane mit Molmassen von 500 bis 5000.

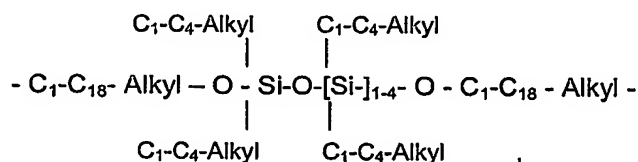
Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH,

R₄ = -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-, die als Veretherungskomponente R₃ in den Aminotriazinethern enthalten sein können, sind Ester und Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Terephthalsäure, Isophthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol. Als Ester wird Bis(hydroxyethyl)terephthalat bevorzugt.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH,

R₄ = -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₂-C₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-, die als Veretherungskomponente R₃ in den Aminotriazinethern enthalten sein können, sind Polyester auf Basis gesättigter Dicarbonsäuren wie Adipinsäure und/oder Bernsteinsäure, ungesättigter Dicarbonsäuren wie Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Itakonsäure und Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol und/oder Hexandiol.

Beispiele für Diole vom Typ HO-R₄-OH, R₄ = Siloxangruppen enthaltende Sequenzen des Typs

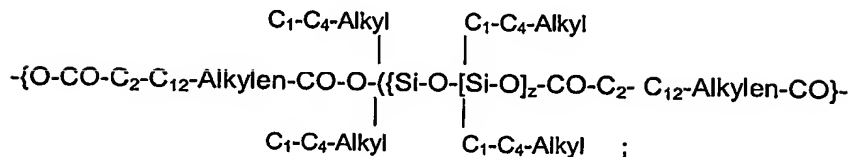
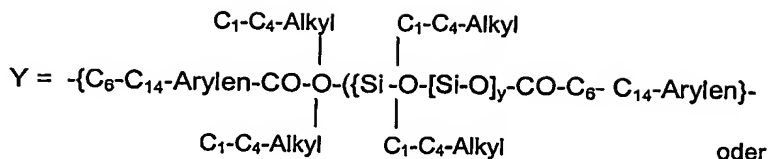


die als Veretherungskomponente R₃ in den Aminotriazinethern enthalten sein können, sind 1,3-Bis(hydroxybutyl)tetramethyldisiloxan und 1,3-Bis(hydroxyoctyl)tetraethyldisiloxan.

Beispiele für Polyestersequenzen mit Siloxangruppen enthaltenden Diolen vom Typ HO-R₄-OH, R₄ = -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]-, die als Veretherungskomponente R₃ in den Aminotriazinethern enthalten sein können,

bei denen

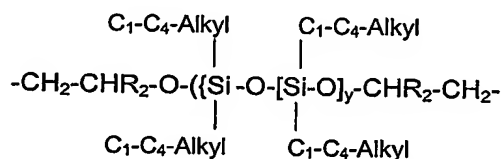
X = -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]- oder
 -[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₂-C₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]-;



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

sind Hydroxylendgruppen enthaltende Polyester auf Basis aromatischer $\text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylen-dicarbonsäuren wie Terephthalsäure oder Naphthalindicarbonsäure, aliphatischer $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ -Alkylendicarbonsäuren wie Adipinsäure, Maleinsäure oder Pimelinsäure, Diolen wie Ethylenglycol, Butandiol, Neopentylglycol oder Hexandiol und Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan.

Beispiele für Siloxangruppen enthaltende Polyetherdiole $\text{HO-R}_4\text{-OH}$, R_4 = Polyethersequenzen des Typs



wobei $\text{R}_2 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 ;

die als Veretherungskomponente R_3 in den Aminotriazinethern enthalten sein können, sind Polyetherdiole auf Basis von Siloxanen wie Hexamethyldisiloxan oder α,ω -Dihydroxypolydimethylsiloxan und Alkylenoxiden wie Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Diole auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ 2-Amino-4,6-bis(hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino)-1,3,5-triazin, die als Veretherungskomponente R_3 in den Aminotriazinethern enthalten sein können, sind Diole auf Basis von Melamin und Ethylenoxid oder Propylenoxid.

Beispiele für Phenoetherdiole auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ Bis(hydroxy- $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen-O)- $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Arylen, die als Veretherungskomponente R_3 in den

Aminotriazinethern enthalten sein können, sind Ethylenoxidaddukte oder Propylenoxidaddukte an Diphenylolpropan.

Neben Diolen als mehrwertige Alkohole können als Veretherungskomponente R_3 in den Aminotriazinethern ebenfalls dreiwertige Alkohole wie Glycerin oder vierwertige Alkohole wie Erythrit oder deren Mischungen mit zweiwertigen Alkoholen enthalten sein.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung von Polyaminotriazinethern mit Molmassen von 300 bis 5000 als Basis für die Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinether in den Prepregs besteht in der thermischen Selbstkondensation der Aminotriazinether in kontinuierlichen Knetern bei 120 bis 220°C.

In den Prepregs sind die Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinether bevorzugt Polyaminotriazinether auf Basis von Melamin, Formaldehyd, Methanol und Diisocyanaten des Typs $R_6(N = C = O)_2$.

Beispiele für Isocyanate der Formel $R_6(N = C = O)_2$ als Isocyanatkomponente in den Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polytriazinethern sind Tetramethyldiisocyanat, Hexamethyldiisocyanat, Decamethyldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, *p*-Toluyldiisocyanat oder Diphenyloxiddiisocyanat.

Als Carbamidsäureestergruppen enthaltende Polyaminotriazinether werden insbesondere Polyaminotriazinether auf Basis von

B) Mischungen aus 5 bis 30 Masse% Aminotriazinethern A) und 95 bis 70 Masse% Polyaminotriazinethern mit Molmassen von 300 bis 5000, wobei die Polyaminotriazinether durch thermische Selbstkondensation von Aminotriazinethern A) gebildet werden, und

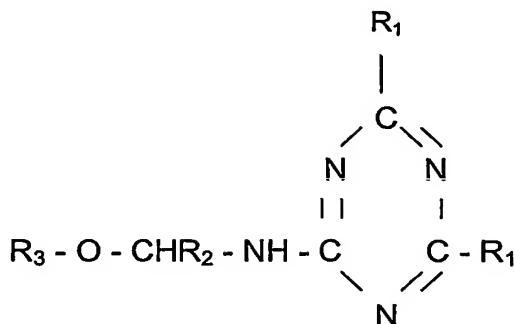
C) Isocyanaten der Formel $R_6(N = C = O)_2$, wobei $R_4 = C_4 - C_{18}$ -Alkylen, und/oder $C_5 - C_8$ -Cycloalkylen, und/oder oligomere Polyester bzw. Polyether mit Isocyanat-Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000,

bevorzugt.

Die Prepregs für Faserverbunde hoher Festigkeit und Elastizität werden nach einem Verfahren hergestellt, bei dem erfindungsgemäss Prepregs, die aus 50 bis 85 Masse% textilen Flächengebilden und 15 bis 50 Masse% Carbamidsäureestergruppen enthal-

tenden Polyaminotriazinethern bestehen, nach einem Schmelzauftragsverfahren hergestellt werden, bei dem Gemische aus

A) Aminotriazinethern der Struktur



$R_1 = -\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{OH}$, $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-R_3$, $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-R_4-\text{OH}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_3\text{H}_7$, $-\text{C}_6\text{H}_5$, $-\text{OH}$,
 Phthalimido-, Succinimido-, $-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_5-\text{C}_{18}-\text{Alkyl}$, $-\text{NH}-\text{C}_5-\text{C}_{18}-\text{Alkyl}-\text{OH}$,
 $-\text{NH}-\text{CHR}_2-\text{O}-\text{C}_5-\text{C}_{18}-\text{Alkyl}-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-\text{C}_5-\text{C}_{18}-\text{Alkyl}-\text{NH}_2$,

$R_2 = -\text{H}$, $-\text{C}_1-\text{C}_7 - \text{Alkyl}$;

$R_3 = -\text{C}_1-\text{C}_{18} - \text{Alkyl}$, $-\text{R}_4-\text{OH}$,

$R_4 = -\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_{12}-\text{Alkyl}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$,

$-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_{12}-\text{Arylen}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-$,

$-\text{[CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$, $-\text{[CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{]}_n-$, $-\text{[O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{]}_n-$,

$-\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6-\text{C}_{14}-\text{Arylen}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}_n-$,

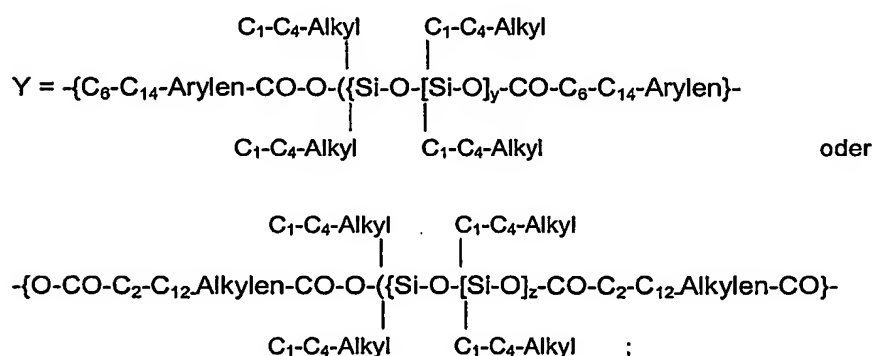
$-\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2-\text{C}_{12}-\text{Alkyl}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}_n-$,

wobei $n = 1$ bis 200 ;

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-\text{[(X)}_r-\text{O}-\text{CO}-(\text{Y})_s-\text{CO}-\text{O}-(\text{X})_d\text{]}-$,
 bei denen

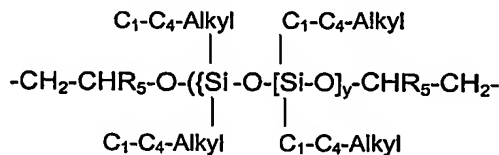
$\text{X} = -\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_6-\text{C}_{14}-\text{Arylen}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}-$ oder

$-\text{[(CH}_2\text{)}_{2-8}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}_2-\text{C}_{12}-\text{Alkyl}-\text{CO}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{)}_{2-8}\text{]}-$;



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_5 = \text{-H; -C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di-C₂-C₄-alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ

-C₂-C₈-Alkylen-O-C₆-C₁₈-Arylen-O-C₂-C₈-Alkylen- Sequenzen;

und/oder

B) Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Aminotriazinethern A) und 90 bis 10 Masse% Polyaminotriazinethern mit Molmassen von 300 bis 5000, wobei die Polyaminotriazinether durch thermische Selbstkondensation von Aminotriazinethern A) gebildet werden,

und

C) Isocyanaten der Formel $R_8 \text{ (N = C = O)}_2$,

wobei $R_8 = \text{C}_6\text{-C}_{14}\text{-Arylen, C}_4\text{-C}_{18}\text{-Alkylen, und/oder C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkylen, und/oder oligomere Polyester bzw. Polyether mit Isocyanat-Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000,}$

wobei das Molverhältnis Diisocyanat / Summe Iminogruppen und Aminogruppen in der Triazinsequenz 0,15 : 1 bis 0,65 : 1 beträgt,

und

wobei die Mischungen 0,05 bis 2 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, latente Härter enthalten können,

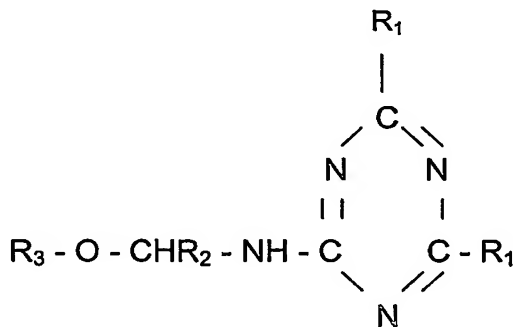
bei Temperaturen von 85 bis 130°C aufgeschmolzen, umgesetzt und auf die textilen Trägermaterialien aufgebracht werden.

Mischungen, die überwiegend aus Aminotriazinethern und Diisocyanaten bestehen, lassen sich beim Schmelzauftragsverfahren durch Rakeln oder Aufsprühen der niederviscosen Schmelze auf die bewegte Flächenbahn aufbringen.

Extrusionsbeschichtungsanlagen sind beim Schmelzeauftragsverfahren zum Aufschmelzen und Aufbringen von höherviscosen Mischungen, die überwiegend aus Polyaminotriazinethern und Diisocyanaten bestehen, geeignet.

Ein zweites Verfahren zur Herstellung von Prepregs für Faserverbunde hoher Festigkeit und Elastizität besteht darin, dass erfindungsgemäss Prepregs, die aus 50 bis 85 Masse% textilen Flächegebilden und 15 bis 50 Masse% Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinethern bestehen, nach einem Flüssigauftragsverfahren hergestellt werden, bei dem Dispersionen in C₅-C₁₂-Kohlenwasserstoffen und/oder C₃-C₁₂-Ketonen oder Lösungen in Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und/oder Dimethylacetamid mit einem Feststoffgehalt von 25 bis 70 Masse% aus

A) Aminotriazinethern der Struktur



R₁ = -NH₂, -NH-CHR₂-OH, -NH-CHR₂-O-R₃, -NH-CHR₂-O-R₄-OH, -CH₃, -C₃H₇, -C₆H₅, -OH, Phthalimido-, Succinimido-, -NH-CO-C₅-C₁₈-Alkyl, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-OH, -NH-CHR₂-O-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂, -NH-C₅-C₁₈-Alkylen-NH₂,

R₂ = -H, -C₁-C₇ - Alkyl;

R₃ = -C₁-C₁₈ - Alkyl, -R₄-OH,

R₄ = -CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Alkylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,

-CH(CH₃)-CH₂-O-C₂-C₁₂-Arylen-O-CH₂-CH(CH₃)-,

-[CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂]_n-, -[CH₂-CH(CH₃)-O-CH₂-CH(CH₃)]_n-, -[O-CH₂-CH₂-CH₂-CH₂]_n-,

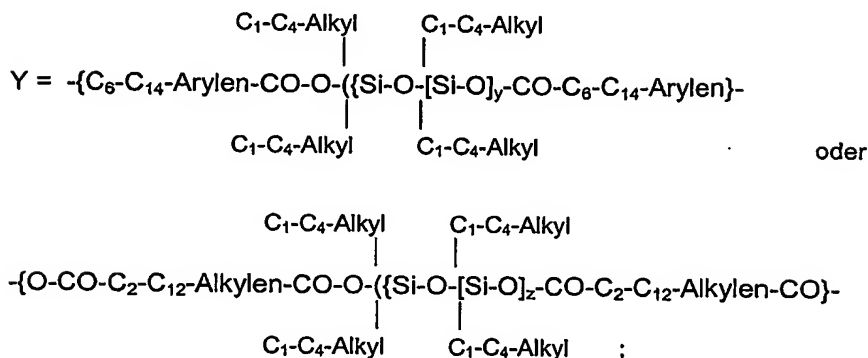
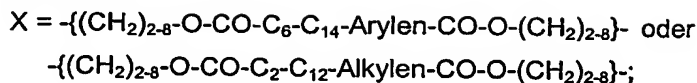
-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₆-C₁₄-Arylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-,

-[(CH₂)₂₋₈-O-CO-C₂-C₁₂-Alkylen-CO-O-(CH₂)₂₋₈]_n-,

wobei n = 1 bis 200;

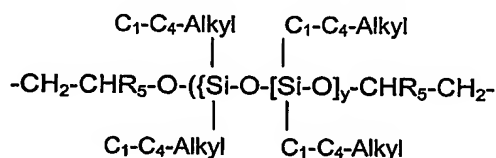
- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs -[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]- ,

bei denen



$r = 1$ bis 70 ; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_5 = -\text{H}$; $-\text{C}_1-\text{C}_4-\text{Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di- C_2-C_4 -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenolethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C_2-C_8 -Diolen vom Typ

$-\text{C}_2-\text{C}_8-\text{Alkylen}-\text{O}-\text{C}_6-\text{C}_{18}-\text{Arylen}-\text{O}-\text{C}_2-\text{C}_8-\text{Alkylen}-$ Sequenzen;

und/oder

B) Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Aminotriazinethern A) und 90 bis 10 Masse% Polyaminotriazinethern mit Molmassen von 300 bis 5000, wobei die Polyaminotriazinether durch Selbstkondensation von Triazinethern A) gebildet werden, und

C) Isocyanaten der Formel $\text{R}_6 (\text{N} = \text{C} = \text{O})_2$,

wobei $\text{R}_6 = -\text{C}_6-\text{C}_{14}-\text{Arylen}$, $-\text{C}_4-\text{C}_{18}-\text{Alkylen}$, und/oder $-\text{C}_5-\text{C}_8-\text{Cycloalkylen}$, und/oder oligomere Polyester bzw. Polyether mit Isocyanat- Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000,

wobei das Molverhältnis Diisocyanat / Summe Iminogruppen und Aminogruppen in der Triazinsequenz 0,15 : 1 bis 0,65 : 1 beträgt, und
wobei die Mischungen 0,05 bis 2 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, latente Härter enthalten können,

bei Temperaturen von 5 bis 80°C in Kontakt mit den textilen Trägermaterialien gebracht und bei 80 bis 120°C/ 0,1 bis 1 bar umgesetzt und getrocknet werden.

Beispiele für C₅-C₁₂-Kohlenwasserstoffe, die als Dispersionsmittel beim Flüssigauftragsverfahren eingesetzt werden können, sind Pentan, Isooctan und Dodecan.

Beispiele für C₃-C₁₂-Ketone, die als Dispersionsmittel beim Flüssigauftragsverfahren eingesetzt werden können, sind Methylethylketon, Diisobutylketon und Ethylhexylketon.

Beim Schmelzeauftragsverfahren und beim Flüssigauftragsverfahren zur Herstellung von Prepregs wird als Aminotriazinether bevorzugt 2,4,6-Tris(methoxymethylamino)-1,3,5-triazin eingesetzt.

Beim Schmelzeauftragsverfahren und beim Flüssigauftragsverfahren zur Herstellung von Prepregs werden als latente Härter bevorzugt schwache Säuren, insbesondere

- blockierte Sulfonsäuren,
- Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure,
- C₁-C₁₂-Alkylester oder C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₆-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren,
- Salze von Melamin oder Guanaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen Carbonsäuren,
- Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren,
- Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten, und/oder
- Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₆-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, eingesetzt.

Beispiele für blockierte Sulfonsäuren, die als latente Härter bei der Herstellung der Prepregs eingesetzt werden können, sind Benzilmonoximtosylat, α -Cyclohexylsulfonyloxyiminophenylelessigsäureethylester, Acetonoxim-*p*-benzoylbenzolsulfonat, α -(4-Nitrobenzol-sulfonyloxyimino)benzylcyanid, 2-Nitrobenzylsulfonat und 2-Methylsulfonyl-oxyimino-4-phenyl-but-3-enitril.

Beispiele für aliphatische C_4 - C_{18} -Carbonsäuren, die als latente Härter bei der Herstellung der Prepregs eingesetzt werden können, sind Buttersäure, Capronsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure und Ölsäure.

Beispiele für Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure, die als latente Härter bei der Herstellung der Prepregs eingesetzt werden können, sind Ammoniumhydrogenphosphat, Natriumpolyphosphat und Kaliumhydrogenphosphat.

Beispiele für C_1 - C_{12} -Alkylester oder C_2 - C_8 -Hydroxyalkylester von C_6 - C_{14} -aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren, die als latente Härter bei der Herstellung der Prepregs eingesetzt werden können, sind Dibutylphthalat, Phthalsäurediglycolester und/oder Trimellithsäureglycolester.

Beispiele für Salze von Melamin oder Guanaminen mit C_1 - C_{18} -aliphatischen Carbonsäuren, die als latente Härter bei der Herstellung der Prepregs eingesetzt werden können, sind Melaminformiat, Melamincitrat und/oder Acetoguanaminbutyrat.

Beispiele für Anhydride, Halbester oder Halbamide von C_4 - C_{20} -Dicarbonsäuren, die als latente Härter bei der Herstellung der Prepregs eingesetzt werden können, sind Maleinsäureanhydrid, Mono- C_1 - C_{18} -alkylmaleate wie Maleinsäuremonobutylester, Maleinsäuremonoethylhexylester oder Monostearylmalat oder Maleinsäuremono- C_1 - C_{18} -alkylamide wie Maleinsäuremonoethylamid, Maleinsäuremonooctylamid oder Maleinsäuremonostearylamid.

Beispiele für Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C_4 - C_{20} -Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C_2 - C_{20} -Olefine und/oder C_8 - C_{20} -Vinylaromaten, die als latente Härter bei der Herstellung der Prepregs eingesetzt werden können, sind Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus Maleinsäureanhydrid und C_3 - C_8 - α -Olefinen vom Typ Isobuten, Diisobuten und/oder 4-

Methylpenten und/oder Styren mit einem Molverhältnis Maleinsäureanhydrid/C₃-C₈- α -Olefin bzw. Styren bzw. entsprechender Monomermischungen von 1 : 1 bis 1 : 5.

Beispiele für Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₆-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure, die als latente Härter bei der Herstellung der Prepregs eingesetzt werden können, sind Ethanolammoniumchlorid, Triethylammoniummaleat, Diethanolammoniumphosphat und/oder Isopropylammonium-*p*-toluolsulfonat.

Erfindungsgemäss sind weiterhin Faserverbunde, die unter Verwendung der vorbeschriebenen Prepregs hergestellt werden.

Für die Herstellung der Faserverbunde können die Prepregs, die aus 50 bis 85 Masse% textilen Flächengebilden und 15 bis 50 Masse% Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinethern bestehen, bei Temperaturen von 135°C bis 190°C und Verweilzeiten von 4 bis 90 min einlagig, oder mehrlagig bevorzugt in Pressen bei 40 bis 120 bar, ausgehärtet werden.

Die Aushärtung der Prepregs bei Temperaturen von 135°C bis 190°C und Verweilzeiten von 4 bis 90 min kann ebenfalls nach Laminierung der Prepregs, die aus 50 bis 85 Masse% textilen Flächengebilden und 15 bis 50 Masse% Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinethern bestehen, mit flächigen Trägermaterialien aus Holz, Metall, Kunststoffen, Papier, Pappe, textilen Flächengebilden oder Prepregs auf Basis von Trägermaterialien wie textilen Flächengebilden oder Papier, die mit Laminierharzen wie Epoxidharzen, Phenolharzen oder ungesättigten Polyesterharzen imprägniert sind, bevorzugt in Pressen unter Formgebung bei 40 bis 120 bar, erfolgen.

Beispiele für flächige Trägermaterialien, die bei der Herstellung von Faserverbunden durch Laminierung mit Prepregs aus 50 bis 85 Masse% textilen Flächengebilden und 15 bis 50 Masse% Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinethern eingesetzt werden können, sind Kupferfolien, Kraftpapier-Prepregs, Polystyrenschaum, Polyolefinschaum, Metallnetze und Phenolharz-Glasfaser-Prepregs.

Die erfindungsgemässen Faserverbunde sind bevorzugt für den Einsatz als Hitzeschutzkleidung, Brandschutzdecken, Elektroisolationspapiere, flammfeste Bauelemente in der Elektronik, Baukonstruktionsteile und Fahrzeugausrüstungen geeignet.

Die Erfindung wird durch nachfolgende Beispiele erläutert:

Beispiel 1

1.1 Herstellung der Mischung aus Aminotriazinether und Polyaminotriazinether

In einem 30 l Rührautoklav wird durch Eintragen von 1,0 kg Melamin in 13,7 kg Methanol bei 95°C eine Melamindispersion hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6 in den Rührautoklav als Aldehydkomponente eine Mischung aus 3 kg Formaldehyd, 1,29 kg Methanol und 4,31 kg Wasser, die auf 90°C vortemperiert ist, unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 95°C und einer Reaktionszeit von 5 min umgesetzt.

Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9 eingestellt, und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte Aminotriazinharzkondensat wird nach Zugabe von 2,23 kg Butanol in einen ersten Vacuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Aminotriazinharzkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Aminotriazinharzlösung, die einen Feststoffanteil von 75 Masse% und einen Gehalt an Butanol von 10 Masse% besitzt, eingeeengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Aminotriazinharzes in einen zweiten Vacuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingeeengt, die einen Feststoffanteil von 95 Masse% und einen Gehalt an Butanol von 5 Masse% besitzt.

1.2 Herstellung des Prepregs und Verpressung zum Faserverbund

Die sirupöse Schmelze wird mit 2,6 kg/h in den Einzugsstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vacuumentgasungszonen nach der Einzugszone sowie vor dem Produktaustrag, Seitenstromdosierung für flüssige Medien und Breitschlitzdüse 100 x 2 mm, Temperaturprofil 180°C/220°C/220°C/220°C/200°C/170°C/140°C/110°C/90°C/90°C/

90°C, Extruderdrehzahl 200 min⁻¹, dosiert, der Aminotriazinether thermisch kondensiert und die flüchtigen Anteile bei 100 mbar entgast.

Die dem Vacuumentgasungsstutzen entnommene Analysenprobe an Aminotriazinether/Polyaminotriazinether – Gemisch besitzt eine Molmasse von 650.

In die Schmelze des Polyaminotriazinether/Aminotriazinether-Gemischs wird über eine Seitenstromdosierung mit 2,25 kg/h Hexamethyldiisocyanat dosiert und mit dem Gemisch homogenisiert. Nach einer zweiten Vacuumentgasung mit 150 mbar wird die Schmelze durch die Breitschlitzdüse auf ein mit 5 m/min bewegtes Glasfasergewebe (Flächenmasse 200 g/m²) ausgetragen, das nach der Imprägnierung einen Heiztunnel (120°C, mittlere Verweilzeit 8 min) durchläuft.

Das imprägnierte Glasfasergewebe besitzt einen Harzanteil von 44 Masse%. ATR-Untersuchungen ergeben ein Verhältnis Triazinsegment/Carbaminsäureestergruppen von 1 : 2,6.

Das imprägnierte Glasfasergewebe wird in einer Presse bei 160°C/30 bar 20 min unter Aushärtung verpresst.

Das Laminat besitzt folgende Werkstoffkennwerte :

Biegefestigkeit:	320 N/mm ²	Schlagzähigkeit:	78 kJ/m ²
Zugfestigkeit:	180 N/mm ²	Dehnung:	3%.

Wird ein Laminat gleichen Harzanteils unter analogen Bedingungen, aber ohne Zusatz des Diisocyanats, hergestellt, so ergeben sich folgende Werkstoffkennwerte :

Biegefestigkeit:	290 N/mm ²	Schlagzähigkeit:	52 kJ/m ²
Zugfestigkeit:	168 N/mm ²	Dehnung:	2,2%.

Beispiel 2

2.1 Herstellung des Aminotriazinethers

In einem 30 l Rührautoklav wird durch Eintragen von 0,9 kg Melamin und 0,1 kg Benzoguanamin in 15 kg Methanol bei 95°C eine Aminotriazinindispersion hergestellt, und nach Einstellung eines pH-Wertes von 6,2 in den Rührautoklav als Aldehydkomponente eine Mischung aus 2,7 kg Formaldehyd, 0,3 kg Glyoxal und 3 kg Wasser, die auf 90°C

vortemperiert ist, unter Druck dosiert, und das Reaktionsgemisch bei einer Reaktionstemperatur von 90°C und einer Reaktionszeit von 10 min umgesetzt.

Nach Abkühlung auf 65°C wird durch Zugabe von n/10 Natronlauge ein pH-Wert von 9,2 eingestellt, und das im Wasser-Methanol-Gemisch gelöste veretherte Aminotriazinharz-kondensat wird nach Zugabe von 0,6 kg Butanol in einen ersten Vacuumverdampfer überführt, in dem die Lösung des veretherten Aminotriazinharzkondensats bei 80°C zu einer hochkonzentrierten Aminotriazinharzlösung, die einen Feststoffanteil von 76 Masse% und einen Gehalt an Butanol von 3,1 Masse% besitzt, eingengt wird.

Nachfolgend wird die hochkonzentrierte Lösung des veretherten Aminotriazinharzes in einer Mischstrecke mit 0,8 kg Simulsol BPLE (Oligoethylenglycolether von Bisphenol A) gemischt, in einen zweiten Vacuumverdampfer überführt und bei 90°C zu einer sirupösen Schmelze eingengt, die einen Feststoffanteil von 98 Masse% und einen Gehalt an Butanol von 2,2 Masse% besitzt.

2.2 Herstellung des Prepregs und Verpressung zum Faserverbund

Die sirupöse Schmelze wird mit 2,8 kg/h in den Einzugsstrichter eines Laborextruders GL 27 D44 (Leistritz) mit Vacuumentgasungszonen nach der Einzugszone sowie vor dem Produktaustrag, Seitenstromdosierung für flüssige Medien und Breitschlitzdüse 100 x 2 mm, Temperaturprofil 180°C/220°C/220°C/220°C/200°C/170°C/140°C/110°C/90°C/90°C/90°C, Extruderdrehzahl 200 min⁻¹, dosiert, der Aminotriazinether thermisch kondensiert und die flüchtigen Anteile bei 100 mbar entgast.

Die aus dem Vacuumentgasungsstutzen entnommene Analysenprobe an Aminotriazinether/Polyaminotriazinether – Gemisch besitzt eine Molmasse von 3800.

In die Schmelze des Aminotriazinether/Polyaminotriazinether-Gemischs wird über eine Seitenstromdosierung mit 1,9 kg/h Tetramethyldiisocyanat dosiert und mit dem Gemisch homogenisiert. Nach einer zweiten Vacuumentgasung mit 150 mbar wird die Schmelze durch die Breitschlitzdüse auf ein mit 3,5 m/min bewegtes Glasfasergewebe (Flächenmasse 200 g/m²) ausgetragen, das nach der Imprägnierung einen Heiztunnel (120°C, mittlere Verweilzeit 8 min) durchläuft.

Das imprägnierte Glasfasergewebe besitzt einen Harzanteil von 50 Masse%. ATR-Untersuchungen des Prepregs ergeben ein Verhältnis Triazinsequenz/Carbamidsäureestergruppen von 1 : 3,7.

Das imprägnierte Glasfasergewebe wird in einer Presse bei 160°C/30 bar 20 min unter Aushärtung verpresst.

Das Laminat besitzt folgende Werkstoffkennwerte :

Biegefestigkeit:	330 N/mm ²	Schlagzähigkeit:	74 kJ/m ²
Zugfestigkeit:	188 N/mm ²	Dehnung:	2,8%.

Wird ein Laminat gleichen Harzanteils unter analogen Bedingungen, aber ohne Zusatz des Diisocyanats, hergestellt, so ergeben sich folgende Werkstoffkennwerte :

Biegefestigkeit:	295 N/mm ²	Schlagzähigkeit:	50 kJ/m ²
Zugfestigkeit:	175 N/mm ²	Dehnung:	2,0%.

Beispiel 3

Für die Herstellung des Prepregs wird als Aminotriazinether 2,4,6-Tris(methoxymethylamino)-1,3,5-triazin, als Diolkomponente für die Umetherung Bis(hydroxyethyl)-terephthalat und als Diisocyanat Diphenyloxiddiisocyanat eingesetzt.

Die Umetherung und thermische Selbstkondensation des Aminotriazinethers wird im Messknetzer (Fa. Haake Polylabsystem 540p) durchgeführt. Nach Vorheizen auf 170°C werden in die Knetkammer 32,5 g Bis(hydroxyethyl)terephthalat und 39,5 g 2,4,6-Tris(methoxymethylamino)-1,3,5-triazin dosiert und bei einer Drehzahl von 50 min⁻¹ geknetet, bis nach einer Reaktionszeit von 6 min ein Drehmoment von 3 Nm erreicht ist. Nach Abkühlen wird das Gemisch aus Aminotriazinether und Polyaminotriazinether in einer Universal-Mühle 100 UPZ/II (Alpine Hosokawa) mit Schlagscheibe und 2 mm Sieb gemahlen. GPC-Untersuchungen ergeben eine Molmasse von 1650.

50 g des Gemischs aus Aminotriazinether und Polyaminotriazinether werden in 200 ml Dimethylsulfoxid bei 110°C gelöst und der Lösung nach Abkühlung auf 50°C 68 g Diphenyloxiddiisocyanat und 2 g Dibutylphthalat zugesetzt und die Mischung homogenisiert.

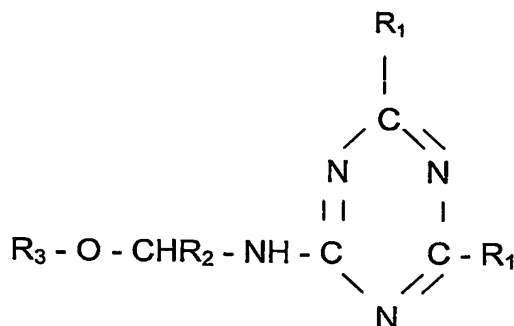
Die viscose Lösung wird mit einer Rakel auf eine Cellulosevliesbahn (120g/m^2 , Lenzing AG, Österreich) aufgetragen, und das imprägnierte Cellulosevlies in einem Nadelleistenrahmen fixiert und in einem Vacuumtrockenschrank 5 Std. bei $115^\circ\text{C}/0,1$ bar getrocknet. Das so hergestellte Prepreg besitzen einen Harzauftrag von ca. 50%. ATR-Untersuchungen des Prepregs ergeben ein Verhältnis Triazinsequenz/Carbamidsäure-estergruppen von 1 : 3.

Die Prepregs werden auf eine Größe von 30×20 cm zugeschnitten. Zur Herstellung eines Formteils mit gebogenen Kanten im Sinne eines U-Profils werden 3 Prepregs plus ein unbehandeltes Cellulosevlies als Oberseite übereinander in eine auf 160°C vorgeheizte Pressform ($30 \times 20\text{cm}$) gelegt und die Presse langsam zugefahren, wobei sich die nicht ausgehärteten Prepregs leicht verformen lassen. Unter einem Druck von 160 bar wird die Temperatur auf 180°C erhöht und 20 min gepresst. Das fertige Werkstück wird entnommen, langsam abgekühlt, und der durch austretendes Harz an der Tauchkante des Presswerkzeuges entstandene Grat abgeschliffen.

Aus dem Werkstück herausgefräste Probekörper besitzen im Biegeversuch ein E-Modul von 6,5 GPa, eine Dehnung bei Maximalkraft von 3,2% und eine Schlagzähigkeit von 13 kJ/m^2 .

Patentansprüche

1. Prepregs für Faserverbunde hoher Festigkeit und Elastizität, dadurch gekennzeichnet, dass die Prepregs aus 50 bis 85 Masse% textilen Flächengebilden und 15 bis 50 Masse% Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinethern auf Basis von A) Aminotriazinethern der Struktur



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-OH, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH,$
 Phthalimido-, Succinimido-, $-NH-CO-C_5-C_{18}-Alkyl, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-OH,$
 $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2,$

$R_2 = -H, -C_1-C_7 - Alkyl;$

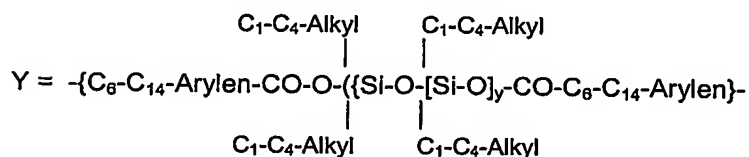
$R_3 = -C_1-C_{18} - Alkyl, -R_4-OH,$

$R_4 = -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Alkylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Arylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

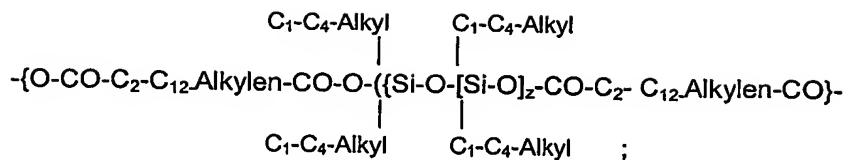
wobei $n = 1$ bis 200;

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]-$,
 bei denen

$X = -[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]-$ oder
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]-$;

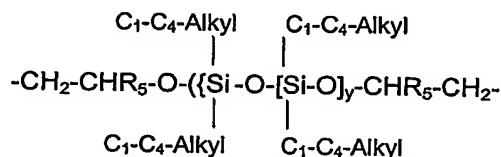


oder



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_5 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ
- $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen-O- $\text{C}_6\text{-C}_{18}$ -Arylen-O- $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Alkylen- Sequenzen;

und/oder

B) Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Aminotriazinethern A) und 90 bis 10 Masse% Polyaminotriazinethern mit Molmassen von 300 bis 5000, wobei die Polyaminotriazinether durch thermische Selbstkondensation von Aminotriazinethern A) gebildet werden,
und

C) Isocyanaten der Formel $R_6 (\text{N} = \text{C} = \text{O})_2$,

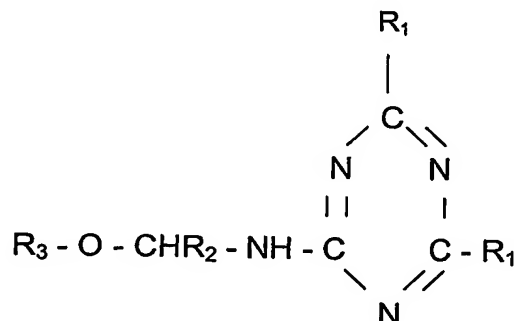
wobei $R_6 = \text{C}_6\text{-C}_{14}$ -Arylen, $\text{C}_4\text{-C}_{18}$ -Alkylen, und/oder $\text{C}_5\text{-C}_8$ -Cycloalkylen, und/oder oligomere Polyester bzw. Polyether mit Isocyanat- Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000,

sind, wobei das Molverhältnis Triazinsegment / Carbamidsäureestergruppen 1 : 1 bis 1 : 4 beträgt.

2. Prepregs nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die textilen Trägermaterialien Gewebe oder Vliese, bevorzugt Gewebe oder Vliese aus Glasfasern, Kohlenstofffasern, Polyamidfasern, Polyesterfasern, Polypropylenfasern und/oder Duroplastfasern sind.

3. Prepregs nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass in den Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinethern das Verhältnis Aldehydkomponente / Triazinkomponente 1 : 1 bis 3 : 1 ist.
4. Prepregs nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinether, Polyaminotriazinether auf Basis von Melamin, Formaldehyd, Methanol und Diisocyanaten des Typs $R_6(N = C = O)_2$ sind.
5. Prepregs nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinethern, Polyaminotriazinether auf Basis von
 - B) Mischungen aus 5 bis 30 Masse% Aminotriazinethern A) und 95 bis 70 Masse% Polyaminotriazinethern mit Molmassen von 300 bis 5000, wobei die Polyaminotriazinether durch thermische Selbstkondensation von Aminotriazinethern A) gebildet werden, und
 - C) Isocyanaten der Formel $R_6(N = C = O)_2$, wobei $R_4 = C_4 - C_{18}$ -Alkylen, und/oder $C_5 - C_8$ - Cycloalkylen, und/oder oligomere Polyester bzw. Polyether mit Isocyanatengruppen und Molmassen von 200 bis 5000, sind.
6. Verfahren zur Herstellung von Prepregs für Faserverbunde hoher Festigkeit und Elastizität, dadurch gekennzeichnet, dass Prepregs, die aus 50 bis 85 Masse% textilen Flächengebilden und 15 bis 50 Masse% Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinethern bestehen, nach einem Schmelzeauftragsverfahren hergestellt werden, bei dem Gemische aus

A) Aminotriazinethern der Struktur



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-OH, -NH-CHR_2-O-R_3, -NH-CHR_2-O-R_4-OH, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH,$
 Phthalimido-, Succinimido-, $-NH-CO-C_5-C_{18}-Alkyl, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-OH,$
 $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2,$

$R_2 = -H, -C_1-C_7 - Alkyl;$

$R_3 = -C_1-C_{18} - Alkyl, -R_4-OH,$

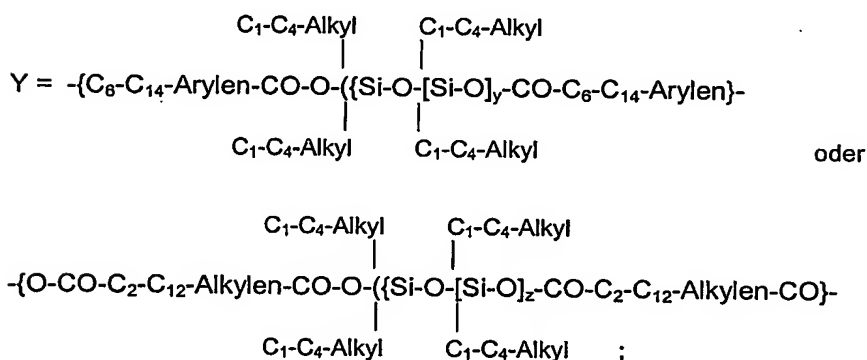
$R_4 = -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Alkylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Arylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$

wobei $n = 1$ bis $200;$

- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]-$,
 bei denen

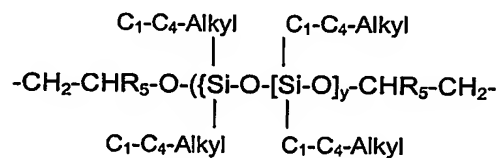
$X = -[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]-$ oder

$-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]-;$



$r = 1$ bis $70;$ $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_5 = H;$ $C_1-C_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ
 2-Amino-4,6-di- C_2-C_4 -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und C₂-C₈-Diolen vom Typ -C₂-C₈-Alkylen-O-C₆-C₁₈-Arylen-O-C₂-C₈-Alkylen- Sequenzen;

und/oder

B) Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Aminotriazinethern A) und 90 bis 10 Masse% Polyaminotriazinethern mit Molmassen von 300 bis 5000, wobei die Polyaminotriazinether durch thermische Selbstkondensation von Aminotriazinethern A) gebildet werden,

und

C) Isocyanaten der Formel R₆ (N = C = O)₂,

wobei R₆ = C₆-C₁₄-Arylen, C₄-C₁₈-Alkylen, und/oder C₅-C₈-Cycloalkylen, und/oder oligomere Polyester bzw. Polyether mit Isocyanatendgruppen und Molmassen von 200 bis 5000,

wobei das Molverhältnis Diisocyanat / Summe Iminogruppen und Aminogruppen in der Triazinsequenz 0,15 : 1 bis 0,65 : 1 beträgt,

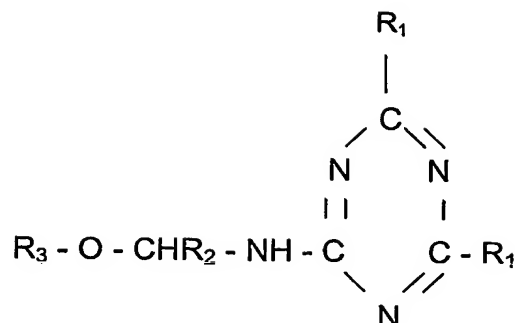
und

wobei die Mischungen 0,05 bis 2 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, latente Härter enthalten können,

bei Temperaturen von 85 bis 130°C aufgeschmolzen, umgesetzt und auf textile Trägermaterialien aufgebracht werden.

7. Verfahren zur Herstellung von Prepregs für Faserverbunde hoher Festigkeit und Elastizität, dadurch gekennzeichnet, dass Prepregs, die aus 50 bis 85 Masse% textilen Flächengebilden und 15 bis 50 Masse% Carbamidsäureestergruppen enthaltenden Polyaminotriazinethern bestehen, nach einem Flüssigauftragsverfahren hergestellt werden, bei dem Dispersionen in C₅-C₁₂-Kohlenwasserstoffen und/oder C₃-C₁₂-Ketonen oder Lösungen in Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid und/oder Dimethylacetamid mit einem Feststoffgehalt von 25 bis 70 Masse% aus

A) Aminotriazinethern der Struktur



$R_1 = -NH_2, -NH-CHR_2-OH, -NH-CHR_2-O-R_3, NH-CHR_2-O-R_4-OH, -CH_3, -C_3H_7, -C_6H_5, -OH,$
 Phthalimido-, Succinimido-, $-NH-CO-C_5-C_{18}-Alkyl, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-OH,$
 $-NH-CHR_2-O-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2, -NH-C_5-C_{18}-Alkylen-NH_2,$

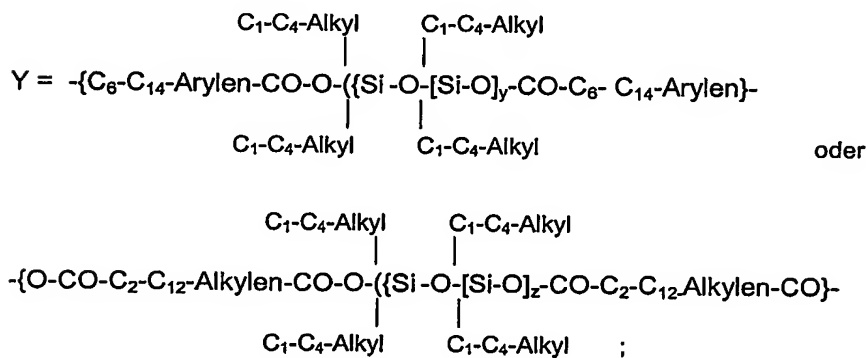
$R_2 = -H, -C_1-C_7-Alkyl;$

$R_3 = -C_1-C_{18}-Alkyl, -R_4-OH,$

$R_4 = -CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Alkylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-CH(CH_3)-CH_2-O-C_2-C_{12}-Arylen-O-CH_2-CH(CH_3)-,$
 $-[CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2]_n-, -[CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH(CH_3)]_n-, -[O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 $-[(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}]_n-,$
 wobei $n = 1$ bis $200;$

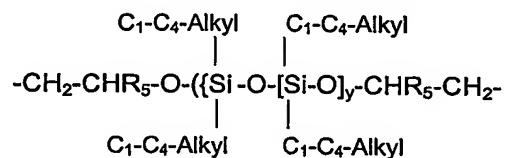
- Siloxangruppen enthaltende Polyestersequenzen des Typs $-[(X)_r-O-CO-(Y)_s-CO-O-(X)_r]-$,
 bei denen

$X = -\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_6-C_{14}-Arylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\}-$ oder
 $-\{(CH_2)_{2-8}-O-CO-C_2-C_{12}-Alkylen-CO-O-(CH_2)_{2-8}\}-;$



$r = 1$ bis 70; $s = 1$ bis 70 und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Siloxangruppen enthaltende Polyethersequenzen des Typs



wobei $R_5 = \text{H}$; $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ und $y = 3$ bis 50 bedeuten;

- Sequenzen auf Basis von Alkylenoxidaddukten des Melamins vom Typ

2-Amino-4,6-di- $\text{C}_2\text{-C}_4$ -alkylenamino-1,3,5-triazin - Sequenzen:

- Phenoethersequenzen auf Basis zweiwertiger Phenole und $\text{C}_2\text{-C}_8$ -Diolen vom Typ

$\text{-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-O-C}_6\text{-C}_{18}\text{-Arylen-O-C}_2\text{-C}_8\text{-Alkylen-}$ Sequenzen;

und/oder

B) Mischungen aus 10 bis 90 Masse% Aminotriazinethern A) und 90 bis 10 Masse% Polyaminotriazinethern mit Molmassen von 300 bis 5000, wobei die Polyaminotriazinether durch Selbstkondensation von Triazinethern A) gebildet werden, und

C) Isocyanaten der Formel $R_6 (\text{N} = \text{C} = \text{O})_2$,

wobei $R_6 = \text{C}_6\text{-C}_{14}\text{-Arylen}$, $\text{C}_4\text{-C}_{18}\text{-Alkylen}$, und/oder $\text{C}_5\text{-C}_8\text{-Cycloalkylen}$, und/oder oligomere Polyester bzw. Polyether mit Isocyanat- Endgruppen und Molmassen von 200 bis 5000,

wobei das Molverhältnis Diisocyanat / Summe Iminogruppen und Aminogruppen in der Triazinsequenz $0,15 : 1$ bis $0,65 : 1$ beträgt, und

wobei die Mischungen 0,05 bis 2 Masse%, bezogen auf die Aminotriazinether, latente Härter enthalten können,

bei Temperaturen von 5 bis 80°C auf textile Trägermaterialien aufgebracht und bei 80 bis 120°C / $0,1$ bis 1 bar umgesetzt und getrocknet werden.

8. Verfahren zur Herstellung von Prepregs nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Aminotriazinether 2,4,6-Tris(methoxymethylamino)-1,3,5-triazin eingesetzt wird.

9. Verfahren zur Herstellung von Prepregs nach mindestens einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als latente Härter schwache Säuren, bevorzugt
- blockierte Sulfonsäuren,
 - Alkalisalze oder Ammoniumsalze der Phosphorsäure,
 - C₁-C₁₂-Alkylester oder C₂-C₈-Hydroxyalkylester von C₆-C₁₄-aromatischen Carbonsäuren oder anorganischen Säuren,
 - Salze von Melamin oder Guanaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen Carbonsäuren,
 - Anhydride, Halbester oder Halbamide von C₄-C₂₀-Dicarbonsäuren,
 - Halbester oder Halbamide von Copolymeren aus ethylenisch ungesättigten C₄-C₂₀-Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten Monomeren vom Typ C₂-C₂₀-Olefine und/oder C₈-C₂₀-Vinylaromaten, und/oder
 - Salze von C₁-C₁₂-Alkylaminen bzw. Alkanolaminen mit C₁-C₁₈-aliphatischen, C₆-C₁₄-aromatischen oder alkylaromatischen Carbonsäuren sowie anorganischen Säuren vom Typ Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure,
- eingesetzt werden.
10. Faserverbunde, hergestellt unter Verwendung von Prepregs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5.
11. Verwendung von Faserverbunden nach Anspruch 10 für Hitzeschutzkleidung, Brandschutzdecken, Elektroisolationspapiere, Baukonstruktionsteile und Fahrzeugausrüstungen.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/002906

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J5/24 C08G73/06 C08L61/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J C08G C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 279 686 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 29 January 2003 (2003-01-29) claims 1,10	1-11
A	US 5 206 066 A (HORACEK HEINRICH) 27 April 1993 (1993-04-27) claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 July 2004

Date of mailing of the international search report

28/07/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

West, N

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/002906

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1279686	A	29-01-2003	DE 10136321 C1	12-12-2002
			EP 1279686 A2	29-01-2003
			US 2003045667 A1	06-03-2003
US 5206066	A	27-04-1993	AT 398768 B	25-01-1995
			AT 154791 A	15-06-1994
			AT 116664 T	15-01-1995
			DE 59201134 D1	16-02-1995
			DK 526804 T3	13-03-1995
			EP 0526804 A1	10-02-1993
			ES 2066529 T3	01-03-1995
			JP 3282634 B2	20-05-2002
			JP 7003052 A	06-01-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002906

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08J5/24 C08G73/06 C08L61/28

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08J C08G C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
X	EP 1 279 686 A (AGROLINZ MELAMIN GMBH) 29. Januar 2003 (2003-01-29) Ansprüche 1,10	1-11
A	US 5 206 066 A (HORACEK HEINRICH) 27. April 1993 (1993-04-27) Anspruch 1	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. Juli 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

28/07/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

West, N

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/002906

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1279686	A	29-01-2003	DE 10136321 C1 12-12-2002
			EP 1279686 A2 29-01-2003
			US 2003045667 A1 06-03-2003
US 5206066	A	27-04-1993	AT 398768 B 25-01-1995
			AT 154791 A 15-06-1994
			AT 116664 T 15-01-1995
			DE 59201134 D1 16-02-1995
			DK 526804 T3 13-03-1995
			EP 0526804 A1 10-02-1993
			ES 2066529 T3 01-03-1995
			JP 3282634 B2 20-05-2002
			JP 7003052 A 06-01-1995